

SILICONE RESIN COMPOSITION

Publication number: JP10251552

Publication date: 1998-09-22

Inventor: YOTSUYANAGI YOSHIHIKO; KANEMURA ATSUSHI

Applicant: KONISHI KK

Classification:

- International: C08L33/04; C08L71/00; C08L71/02; C09D4/00;
C09J133/04; C09J143/04; C09J171/02; C08L33/00;
C08L71/00; C09D4/00; C09J133/04; C09J143/00;
C09J171/00; (IPC1-7): C09D4/00; C08L33/04;
C08L71/02

- European:

Application number: JP19970052849 19970307

Priority number(s): JP19970052849 19970307

Report a data error here

Abstract of JP10251552

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition excellent in rapid curability, storage stability and inner curability and suitable for adhesives, etc., by including specific silicone resins and a specific acrylic resin in a specified ratio. **SOLUTION:** This silicone resin composition comprises (A) a silicone resin having trimethoxysilyl groups and/or triethoxysilyl groups as silicone reactive groups and having a main chain having a polyoxypropylene structure, (B) a silicone resin having methyldimethoxysilyl groups and/or methyldiethoxysilyl groups as silicone reactive groups and having a main chain having a polyoxypropylene structure, and (C) an acrylic resin containing 0.1-20wt.% of polyalkoxysilyl groups in the molecule and obtained by polymerizing one or more kinds of (1-20C alkyl) (meth)acrylate esters as a main component. The components A and B are compounded in an A/B weight ratio of (10-90)/(90-10), and the component C is compounded in an amount of 5-200wt.% based on the total amount of the components A and B.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-251552

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月22日

(51) IntCl⁶

識別記号

F I

C 0 9 D 4/00

C 0 9 D 4/00

C 0 8 L 33/04

C 0 8 L 33/04

71/02

71/02

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平9-52849

(22) 出願日 平成9年(1997) 3月7日

(71) 出願人 000105648

コニシ株式会社

大阪府大阪市中央区道修町1丁目6番10号

(72) 発明者 四柳 嘉彦

大阪府大阪市鶴見区鶴見4丁目7番9号

コニシ株式会社大阪研究所内

(72) 発明者 金村 淳志

大阪府大阪市鶴見区鶴見4丁目7番9号

コニシ株式会社大阪研究所内

(74) 代理人 弁理士 三枝 英二 (外4名)

(54) 【発明の名称】 シリコーン系樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、速硬化性、貯蔵安定性、内部硬化性、接着性及び接着強さに優れたシリコーン系樹脂組成物を提供することを課題とする。

【解決手段】 本発明のシリコーン系樹脂組成物は、樹脂成分が (a) シリコーン反応性基がトリメトキシシリル基で、主鎖がポリオキシプロピレン構造であるシリコーン系樹脂、(b) シリコーン反応性基がメチルジメトキシシリル基で、主鎖がポリオキシプロピレン構造であるシリコーン系樹脂並びに (c) アクリル酸エステル等を重合させることにより得られるシリコーン反応性基を有するアクリル系樹脂からなり、上記 (a) と (b) の配合割合が前者：後者＝10～90：90～10 (重量比)、(c) のアクリル系樹脂の配合割合が (a) 及び (b) の合計量に対して5～200重量%である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 樹脂成分が（a）シリコーン反応性基がトリメトキシシリル基及び／又はトリエトキシシリル基で、主鎖が実質的にポリオキシプロピレン構造であるシリコーン系樹脂、（b）シリコーン反応性基がメチルジメトキシシリル基及び／又はメチルジエトキシシリル基で、主鎖が実質的にポリオキシプロピレン構造であるシリコーン系樹脂並びに（c）分子内に0.1～20重量%のポリアルコキシシリル基を含有し、アルキル基の炭素数が1～20であるアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルからなる群より選ばれた少なくとも1種を主成分として重合させることにより得られるシリコーン反応性基を有するアクリル系樹脂からなり、上記（a）のシリコーン系樹脂と（b）のシリコーン系樹脂との配合割合が前者：後者＝10～90：90～10（重量比）であり、且つ（c）のアクリル系樹脂の配合割合が（a）のシリコーン系樹脂及び（b）のシリコーン系樹脂の合計量に対して5～200重量%である樹脂を含有するシリコーン系樹脂組成物。

【請求項2】 樹脂成分が（a）シリコーン反応性基がトリメトキシシリル基で、主鎖が実質的にポリオキシプロピレン構造であるシリコーン系樹脂、（b）シリコーン反応性基がメチルジメトキシシリル基で、主鎖が実質的にポリオキシプロピレン構造であるシリコーン系樹脂並びに（c）分子内に0.5～10重量%のトリメトキシシリル基及び／又はメチルジメトキシシリル基を含有し、アルキル基の炭素数が2～17であるアクリル酸エステルと、メタクリル酸メチル及び／又はテトラヒドロフランメタクリレートとを共重合させることにより得られるシリコーン反応性基を有するアクリル系樹脂からなり、上記（a）のシリコーン系樹脂と（b）のシリコーン系樹脂との配合割合が前者：後者＝10～90：90～10（重量比）であり、且つ（c）のアクリル系樹脂の配合割合が（a）のシリコーン系樹脂及び（b）のシリコーン系樹脂の合計量に対して5～200重量%である樹脂を含有する請求項1に記載のシリコーン系樹脂組成物。

【請求項3】 上記（a）のシリコーン系樹脂と（b）のシリコーン系樹脂との配合割合が前者：後者＝20～80：80～20（重量比）である請求項1又は請求項2に記載のシリコーン系樹脂組成物。

【請求項4】 （c）のアクリル系樹脂の配合割合が（a）のシリコーン系樹脂及び（b）のシリコーン系樹脂の合計量に対して10～100重量%である請求項1、請求項2又は請求項3に記載のシリコーン系樹脂組成物。

【請求項5】 分子内に0.1～20重量%のポリアルコキシシリル基を含有し、アルキル基の炭素数が1～20であるアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルからなる群より選ばれた少なくとも1種を有機溶剤中で

溶液重合させて（c）のアクリル系樹脂を得、次いでこれに（a）のシリコーン系樹脂及び（b）のシリコーン系樹脂を配合した後、有機溶剤を除去する請求項1に記載のシリコーン系樹脂の製造方法。

【請求項6】 （a）のシリコーン系樹脂及び（b）のシリコーン系樹脂の存在下で、分子内に0.1～20重量%のポリアルコキシシリル基を含有し、アルキル基の炭素数が1～20であるアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルからなる群より選ばれた少なくとも1種を重合させる請求項1に記載のシリコーン系樹脂の製造方法。

【請求項7】 請求項1～請求項4に記載のシリコーン系樹脂組成物からなる接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シリコーン系樹脂組成物に関する。その目的とするところは、速硬化性、貯蔵安定性、内部硬化性、接着性及び接着強さに優れたシリコーン系樹脂組成物を提供することにある。

【0002】

【従来の技術】特開昭63-112642号公報及び特公昭63-65086号公報を代表的製法として、シリコーン反応性基としてメチルジメトキシシリル基を有し、主鎖が実質的にポリオキシプロピレンであるシリコーン系液状ポリマー（以下これを「メチルジメトキシシリル型変成シリコーン」という）並びにシリコーン系反応性基としてトリメトキシシリル基及び／又はメチルジメトキシシリル基のようなポリアルコキシシリル基を有するアクリル系ポリマー（以下これを「ポリアルコキシシリル基含有アクリル系ポリマー」という）を配合したいわゆるアクリル変成シリコーンは、1液常温硬化型接着剤ベースとして広く市販されている。而してアクリル変成シリコーンは、これに硬化触媒、シランカップリング剤、充填剤等の接着剤改質剤等が配合されて湿気硬化型接着剤として使用される。

【0003】このアクリル変成シリコーンは、上記アクリル系ポリマーを含まない市販の変成シリコーン（メチルジメトキシシリル型変成シリコーン）に比べて、初期タックに優れ、各種被着体に対する接着性及び接着強さ（これらの特性を以下「接着機能」という）に優れた特徴を有する反面、疎水性が高いアクリル系ポリマーのためにメチルジメトキシシリル型変成シリコーンに比べ内部硬化性に乏しく、硬化速度が遅いという欠点を有している。このアクリル変成シリコーンは、疎水性の高いアクリル系ポリマー成分による水分に対する感受性を促進させるために、ポリアルコキシシリル基がアクリル系ポリマーの分子内に導入されているが、内部硬化性と硬化速度とを十分に改善するには至っていない。即ち、市販のアクリル変成シリコーンは、接着機能及び貯蔵安定性に優れた接着剤ベースとして広く使用されているもの

の、内部硬化性及び硬化速度の点において解決すべき技術的課題が残されている。

【0004】一方、シリコン反応性基としてメチルジメトキシシリル基の代りにトリメトキシシリル基を有し、主鎖がポリオキシプロピレンである変成シリコン（以下これを「トリメトキシシリル型変成シリコン」という）は、トリメトキシシリル基がメチルジメトキシシリル基に比べて反応性に富み、且つ主鎖が親水性を有するポリオキシプロピレンであることから、内部硬化性が優れ、且つ非常に硬化速度が速い特性を有している。しかしながら、トリメトキシシリル型変成シリコンは、貯蔵安定性に乏しく、また接着機能も市販のメチルジメトキシシリル型変成シリコンに比べて劣ることから、工業的価値が認められず、市販されるに至っていない。

【0005】このように今日まで、貯蔵安定性に優れ、しかも内部硬化性が優れ且つ非常に硬化速度が速い特性や優れた接着機能を備えた変成シリコンは未だ見出されていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、貯蔵安定性に優れ、しかも内部硬化性が優れ且つ非常に硬化速度が速い特性や優れた接着機能を備えたシリコン系樹脂組成物を開発することを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】アクリル変成シリコンは、たとえポリアルコキシシリル基として反応性が高いトリメトキシシリル基を導入したアクリル系コポリマーが含有されていても、主鎖のアクリルコポリマーの疎水性により水分の感受性を阻まれるため、内部硬化性に乏しく、硬化に要する時間は常温での大気中で通常30分程度である。より具体的には、特開昭63-112642号公報に従って製造したアクリル変成シリコン（ポリアルコキシシリル基含有アクリルコポリマー：メチルジメトキシシリル型変成シリコン＝50：50）は50℃で1ヵ月程度貯蔵しても殆ど粘度変化はなく、貯蔵安定性は良好であるが、硬化触媒やシランカップリング剤を配合して接着剤にしたところ、その硬化には常温で30分を必要とする。

【0008】一方、トリメトキシシリル型変成シリコンは、高反応性のトリメトキシシリル基と主鎖であるポリオキシプロピレンの親水性に基づく相乗効果により、硬化速度は常温硬化で1～5分程度と非常に速いが、貯蔵安定性に乏しい。より具体的には、例えばポリオキシプロピレントリオール及びγ-イソシアネートプロピルトリメトキシシランから合成したトリメトキシシリル型変成シリコンは、50℃で1ヵ月程度貯蔵すれば初期の粘度の約2倍強（増粘率＝127%）まで粘度が上昇するが、これを上記のように接着剤にしたところ、硬化時間は常温で僅か1～5分である。尚、ここでいう増粘

率（%）とは $50^{\circ}\text{C} \times 30$ 日後の粘度値（ 23°C ）－初期の粘度値（ 23°C ）／初期の粘度値（ 23°C ） $\times 100$ で表わしたものである。

【0009】貯蔵安定性に乏しく硬化速度が速いトリメトキシシリル型変成シリコンと貯蔵安定性が良好で硬化速度が遅いアクリル変成シリコンとを配合すれば、貯蔵安定性は平均的に改善されるが、硬化速度も平均的に遅くなると考えられる。即ち硬化速度については、前者の変成シリコンが1～5分で、後者の変成シリコンが30分であれば、混合物の硬化速度は15分程度と予測され、また貯蔵安定性については、前者の変成シリコンが初期粘度の2倍強（増粘率127%）で、後者の変成シリコンがほとんど経時増粘しないのであれば、混合物の増粘割合は1.5倍程度（増粘率50%程度）で落ち着くと予想される。ところが実際に、アクリル変成シリコン100重量部当り、トリメトキシシリル型変成シリコンを50～100重量部配合したところ、上記予想に反して50℃で1ヵ月経過しても、この混合物は安定で増粘率は20%以内に止まることを見出した。更に、この混合物に硬化触媒やシランカップリング剤を配合して接着剤に加工したところ、トリメトキシシリル型変成シリコンと同程度の1～5分という飛躍した速硬化を示すことを見出した。即ち、このような現象は、当業者の化学常識を覆す特異的現象であり、速硬化に導く支配因子と貯蔵安定性を与える支配因子が全く別のものと言わざるを得ない。しかも、この接着剤はアクリル変成シリコンのみを接着剤ベースとして加工した接着剤に近い初期タック性と接着機能を示すことも見出した。

【0010】本発明者は、斯かる知見に基づき、メチルジメトキシシリル型変成シリコン、トリメトキシシリル型変成シリコン及びポリアルコキシシリル基含有アクリル系コポリマーの配合比率と製造方法につき鋭意研究を重ねた結果、従来から飛躍した速硬化性と接着剤ベースとして欠くことのできない良好な貯蔵安定性を与え、接着剤として用いた場合に優れた接着機能を与える領域を発見し、ここに本発明を完成するに至った。

【0011】即ち、本発明は、樹脂成分が（a）シリコン反応性基がトリメトキシシリル基及び／又はトリエトキシシリル基で、主鎖が実質的にポリオキシプロピレン構造であるシリコン系樹脂、（b）シリコン反応性基がメチルジメトキシシリル基及び／又はメチルジエトキシシリル基で、主鎖が実質的にポリオキシプロピレン構造であるシリコン系樹脂並びに（c）分子内に0.1～20重量%のポリアルコキシシリル基を含有し、アルキル基の炭素数が1～20であるアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルからなる群より選ばれた少なくとも1種を主成分として重合させることにより得られるシリコン反応性基を有するアクリル系樹脂からなり、上記（a）のシリコン系樹脂と（b）のシリ

コーン系樹脂との配合割合が前者：後者＝10～90：90～10（重量比）であり、且つ（c）のアクリル系樹脂の配合割合が（a）のシリコン系樹脂及び（b）のシリコン系樹脂の合計量に対して5～200重量%である樹脂を含有するシリコン系樹脂組成物に係る。
 【0012】本発明によれば、貯蔵安定性に優れ、しかも内部硬化性が優れ且つ非常に硬化速度が速い特性や優れた接着機能を備えたシリコン系樹脂組成物が提供される。

【0013】また、本発明によれば、樹脂成分が（a）シリコン反応性基がトリメトキシシリル基で、主鎖が実質的にポリオキシプロピレン構造であるシリコン系樹脂、（b）シリコン反応性基がメチルジメトキシシリル基で、主鎖が実質的にポリオキシプロピレン構造であるシリコン系樹脂並びに（c）分子内に0.5～10重量%のトリメトキシシリルメチル及び／又はジメトキシシリル基を含有し、アルキル基の炭素数が2～17であるアクリル酸エステルと、メタクリル酸メチル及び／又はテトラヒドロフランメタクリレートとを共重合させることにより得られるシリコン反応性基を有するアクリル系樹脂からなり、上記（a）のシリコン系樹脂と（b）のシリコン系樹脂との配合割合が前者：後者＝10～90：90～10（重量比）であり、且つ（c）のアクリル系樹脂の配合割合が（a）のシリコン系樹脂及び（b）のシリコン系樹脂の合計量に対して5～200重量%である樹脂を含有するシリコン系樹脂組成物が提供される。このシリコン系樹脂組成物は、特に速硬化の点で優れている。

【0014】更に本発明によれば、上記（a）のシリコン系樹脂と（b）のシリコン系樹脂との配合割合が前者：後者＝20～80：80～20（重量比）である上記シリコン系樹脂組成物が提供される。このシリコン系樹脂組成物は、特に速硬化及び貯蔵安定性の点で優れている。

【0015】更に本発明によれば、（c）のアクリル系樹脂の配合割合が（a）のシリコン系樹脂及び（b）のシリコン系樹脂の合計量に対して10～100重量%である上記シリコン系樹脂組成物が提供される。このシリコン系樹脂組成物は、特に速硬化性、貯蔵安定性及び透明性の点で優れ、更に低粘度性を付与する点においても優れている。

【0016】更に本発明によれば、分子内に0.1～20重量%のポリアルコキシシリル基を含有し、アルキル基の炭素数が1～20であるアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルからなる群より選ばれた少なくとも1種を有機溶剤中で溶液重合させて（c）のアクリル系樹脂を得、次いでこれに（a）のシリコン系樹脂及び（b）のシリコン系樹脂を配合した後、有機溶剤を除去する上記シリコン系樹脂の製造方法が提供される。

【0017】更に本発明によれば、（a）のシリコン

系樹脂及び（b）のシリコン系樹脂の存在下で、分子内に0.1～20重量%のポリアルコキシシリル基を含有し、アルキル基の炭素数が1～20であるアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルからなる群より選ばれた少なくとも1種を重合させる上記シリコン系樹脂の製造方法が提供される。

【0018】更に本発明によれば、上記各種シリコン系樹脂組成物からなる接着剤が提供される。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明のシリコン系樹脂組成物の有効成分である樹脂成分は、（a）シリコン反応性基がトリメトキシシリル基及び／又はトリエトキシシリル基で、主鎖が実質的にポリオキシプロピレン構造であるシリコン系樹脂、（b）シリコン反応性基がメチルジメトキシシリル基及び／又はメチルジエトキシシリル基で、主鎖が実質的にポリオキシプロピレン構造であるシリコン系樹脂並びに（c）分子内に0.1～20重量%のポリアルコキシシリル基を含有し、アルキル基の炭素数が1～20であるアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルからなる群より選ばれた少なくとも1種を主成分として重合させることにより得られるシリコン反応性基を有するアクリル系樹脂の混合物であり、上記（a）のシリコン系樹脂と（b）のシリコン系樹脂との配合割合が前者：後者＝10～90：90～10（重量比）であり、且つ（c）のアクリル系樹脂の配合割合が（a）のシリコン系樹脂及び（b）のシリコン系樹脂の合計量に対して5～200重量%であるシリコン系樹脂である。

【0020】上記（a）のシリコン系樹脂及び（b）のシリコン系樹脂は、いずれも公知のものである。これらのシリコン系樹脂は、例えば特公昭45-36319号公報、特公昭46-12154号公報、特公昭49-32673号公報、特開昭50-156599号公報、特開昭51-73561号公報、特開昭54-6096号公報、特開平3-160022号公報等に記載されている各種の方法で製造され得る。

【0021】具体的には、①分子末端とアリル化してあるポリオキシアルキレンに対し、ヒドロキシメチルジメトキシシラン、ヒドロキシトリメトキシシラン、ヒドロキシトリエトキシシラン等のヒドロキシシラン類をマイケル付加反応させて合成する方法、②分子末端をイソシアネート化してあるポリオキシアルキレンに対し、そのイソシアネート基と反応し得るN-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノ基置換型シラン化合物、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン等のメルカプト置換型シラン化合物

物を付加させて合成する方法、③分子末端が水酸基であるポリオキシアルキレンに対し、 γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等のイソシアネート基置換型シラン化合物を付加して合成させる方法等を例示できる。

【0022】この内、現在市販されているシリコーン系樹脂は、唯一分子末端がメチルジメトキシシリル基であって、主鎖がポリオキシプロピレンであるシリコーン系樹脂（本発明でいう上記（b）のシリコーン系樹脂）に限られており、合成方法も上記①のアリル化したポリオキシプロピレン及びヒドロキシメチルジメトキシシランによるマイケル反応付加法に限られている。

【0023】これら（b）のシリコーン系樹脂として市販されているものは、具体的にはMSポリマーS203、MSポリマーS303、MSポリマー15A、サイリルSAT030、サイリルSAT200、サイリルSAX400（いずれも鐘淵化学工業（株）製）、エクセスターS2410、エクセスターS2420、エクセスターS3430（いずれも旭硝子（株）製）である。

【0024】一方（a）のシリコーン系樹脂は、市販されておらず、上記に示した公知の各種方法に従い合成することができる。

【0025】本発明において、（a）のシリコーン系樹脂としては、上記各方法に従って製造されるシリコーン系樹脂が使用される。

【0026】本発明では、（a）のシリコーン系樹脂としてシリコーン反応性基がトリメトキシシリル基で、主鎖が実質的にポリオキシプロピレン構造であるシリコーン系樹脂を用いるのが特に好ましい。また（a）のシリコーン系樹脂の数平均分子量は500～30000、好ましくは5000～20000であるのがよい。

【0027】本発明において、（b）のシリコーン系樹脂としては、上記各方法に従って製造されるシリコーン系樹脂を使用してもよいが、上記市販の変成シリコーンを用いる方が簡便である。

【0028】本発明では、（b）のシリコーン系樹脂としてシリコーン反応性基がメチルジメトキシシリル基で、主鎖が実質的にポリオキシプロピレン構造であるシリコーン系樹脂を用いるのが特に好ましい。また（b）のシリコーン系樹脂の数平均分子量は1000～30000、好ましくは5000～20000であるのがよい。

【0029】本発明では、上記（a）のシリコーン系樹脂及び（b）のシリコーン系樹脂の2種のシリコーン系樹脂を別々に製造し、これを混合する方法が採用されるが、これに限定されるものではない。例えば、末端をアリル化したポリオキシアルキレンに対し、ヒドロキシトリアルコキシシラン類及び／又はヒドロキシアルキルジアルコキシシラン類を同時に又は段階的に付加させても

よいし、ポリアルキレンポリオールを予めジイソシアネートを用いて、NCO末端のウレタンプレポリマーとし、メルカプト置換型トリアルコキシシラン化合物及び／又はメルカプト置換型アルキルジアルコキシシラン化合物を同時に又は段階的に付加させてもよい。この方法によれば、上記（a）のシリコーン系樹脂及び（b）のシリコーン系樹脂の混合物を一挙に調製し得る。

【0030】本発明において、上記（b）のシリコーン系樹脂としてシリコーン反応性基がメチルジメトキシシリル基、主鎖が実質的にポリオキシプロピレンである市販変成シリコーンを用い、上記（a）のシリコーン系樹脂として数平均分子量が500～30000のポリプロピレンポリオール及び γ -イソシアネート置換型アルコキシシラン化合物から得られたシリコーン系樹脂を用いると、速硬化性、貯蔵安定性、相溶性等が優れた樹脂組成物が得られるため、好ましい。この好ましい配合において、市販の変成シリコーンに対して、数平均分子量が5000～20000のポリプロピレンポリオール及び γ -イソシアネート置換型アルコキシシラン化合物の内 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシランをNCO/OH比が0.6～1.2において反応させて得られたトリメトキシシリル基を有するシリコーン系樹脂を配合することが、貯蔵安定性が優れ、且つ最も速硬化性の樹脂組成物が得られるため、特に好ましい。

【0031】本発明では（a）のシリコーン系樹脂10～90重量%及び（b）のシリコーン系樹脂90～10重量%の混合物である。（a）のシリコーン系樹脂の混合割合が上記範囲より多くなると、経時粘度変化が50℃×30日程度の保管で50%を超え、接着剤に加工した場合、その増粘率が更に高くなるため良好な貯蔵安定性が得られなくなる。また（a）のシリコーン系樹脂の混合割合が上記範囲より少なくなると、速硬化性が

（b）のシリコーン系樹脂の特性に近づき、このシリコーン樹脂組成物を接着剤に加工した場合に短時間で接着することが不可能になる。

【0032】本発明における優れた相溶性、貯蔵安定性及びごく短時間に接着を可能とする好ましい範囲は、混合割合が（a）のシリコーン系樹脂20～80重量%及び（b）のシリコーン系樹脂80～20重量%、その特性を最も顕著に混合割合は（a）のシリコーン系樹脂30～70重量%及び（b）のシリコーン系樹脂70～30重量%である。

【0033】また本発明の樹脂成分の一つである上記（c）のアクリル系樹脂は、分子内に0.1～20重量%のポリアルコキシシリル基を含有する樹脂であって、アルキル基の炭素数が1～20であるアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルからなる群より選ばれた少なくとも1種を主成分として重合させることにより得られるものである。斯かるアクリル系樹脂も公知のものである。

【0034】アルキル基の炭素数が1~20であるアクリル酸エステルとしては、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ミリスチル、アクリル酸ステアリル等を挙げることができ、これらの中でアルキル基の炭素数が2~17であるアクリル酸エステルが好ましい。またアルキル基の炭素数が1~20であるメタクリル酸エステルとしては、例えば

メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸tert-ブチル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ミリスチル、メタクリル酸ステアリル、テトラヒドロフランメタクリレート等を挙げることができ、これらの中ではメタクリル酸メチル及びテトラヒドロフランメタクリレートが好ましい。

【0035】上記(c)のアクリル系樹脂は、上記アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルからなる群より選ばれた少なくとも1種のモノマーを、ポリアルコキシシリル基を有するモノマーと共重合させるか、ポリアルコキシシリル基を有する連鎖移動剤の存在下で重合させることにより製造される。

【0036】ポリアルコキシシリル基を有するモノマーとしては、例えばγ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等のγ-メタクリロキシアルキルポリアルコキシシラン、γ-アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン等のγ-アクリロキシアルキルポリアルコキシシラン等を挙げることができる。

【0037】ポリアルコキシシリル基を有する連鎖移動剤としては、例えばγ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン等を挙げることができる。

【0038】本発明では、上記アクリル酸エステルとメタクリル酸メチル及び/又はテトラヒドロフランメタクリレートとをポリアルコキシシリル基(好ましくはトリメトキシシリル及び/又はメチルジメトキシシリル基)を有するモノマーやポリアルコキシシリル基(好ましくはトリメトキシシリル及び/又はメチルジメトキシシリル基)を有する連鎖移動剤等の存在下で共重合させるのが好適である。

【0039】(c)のアクリル系樹脂の配合量は、

(a)のシリコン系樹脂及び(b)のシリコン系樹

脂の合計量に対して5~200重量%、好ましくは10~100重量%、特に好ましくは20~80重量%とするのがよい。

【0040】本発明では、上記で得られる(a)のシリコン系樹脂、(b)のシリコン系樹脂及び(c)のアクリル系樹脂を各々別個に製造し、これらを所定の割合で混合してもよいし、(a)のシリコン系樹脂及び(b)のシリコン系樹脂の混合物と(c)のアクリル系樹脂とを各々別個に製造し、これらを所定の割合で混合してもよい。更に(a)のシリコン系樹脂及び

(b)のシリコン系樹脂の混合物に(c)のアクリル系樹脂を添加してもよいし、或いは(b)のシリコン系樹脂及び(c)のアクリル系樹脂の混合物に(a)のシリコン系樹脂を添加してもよい。

【0041】(b)のシリコン系樹脂及び(c)のアクリル系樹脂の混合物は、公知の方法又はそれに準じて製造される。例えば特公昭63-65086号公報、特公平2-42367号公報、特公平2-35793号公報、特公平2-44845号公報、特公平2-52935号公報、特公平4-56066号公報、特開平63-112642号公報、特開平7-238144号公報、特開平8-67707号公報等の各公報には、上記

(b)のシリコン系樹脂と(c)のアクリル系樹脂とを配合する技術が開示されている。このようにして得られる(b)のシリコン系樹脂及び(c)のアクリル系樹脂の混合物は、例えばサイリルMA430、サイリルMA440、サイリルMA447、サイリルMAX450(いずれも鐘淵化学工業(株)製)等として市販されている。

【0042】本発明の樹脂成分である(a)のシリコン系樹脂、(b)のシリコン系樹脂及び(c)のアクリル系樹脂は、それぞれ公知の各樹脂を上記のように混合することにより製造されるが、好ましい製造方法を示せば、例えば下記に示す方法により製造される。

【0043】第一の方法は、分子内に0.1~20重量%のポリアルコキシシリル基を含有し、アルキル基の炭素数が1~20であるアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルからなる群より選ばれた少なくとも1種を有機溶剤中で溶液重合させて(c)のアクリル系樹脂を得、次いでこれに(a)のシリコン系樹脂及び(b)のシリコン系樹脂を配合した後、有機溶剤を除去する方法である。

【0044】第二の方法は、(a)のシリコン系樹脂及び(b)のシリコン系樹脂の存在下で、分子内に0.1~20重量%のポリアルコキシシリル基を含有し、アルキル基の炭素数が1~20であるアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルからなる群より選ばれた少なくとも1種を重合させる方法である。

【0045】第一の方法は、具体的には特開昭63-112642号公報等に記載されているように、例えばキ

シレン、トルエン、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル等の有機溶媒中で、分子内にポリアルコキシシリル基を有する重合性モノマーとアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等の通常の重合性モノマーをアゾビスイソブチロニトリル等の公知のラジカル重合開始剤の存在下で重合せしめて得る方法が一般的である。この場合、連鎖移動剤としてγ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等の分子内にポリアルコキシシリル基を有する化合物を用いて導入してもよく、開始剤にポリアルコキシシリル基を有する化合物を用いて導入してもよい。このようにして得られたポリマー

(c)のシリコン系樹脂と(a)のシリコン系樹脂や(b)のシリコン系樹脂を配合し、必要に応じて有機溶媒を減圧蒸留等により除去すればよい。

(a)のシリコン系樹脂や(b)のシリコン系樹脂を配合する場合には、(a)のシリコン系樹脂及び(b)のシリコン系樹脂を同時に配合するか、(b)のシリコン系樹脂を配合した後に(a)のシリコン系樹脂を配合するのが望ましい。(a)のシリコン系樹脂を配合した後に(b)のシリコン系樹脂を配合すると、得られる樹脂混合物の貯蔵安定性が低下する場合があるので注意を要する。

【0046】第二の方法は、具体的には特公昭63-65086号公報等に記載されているように、予め溶液重合する代りに、(a)のシリコン系樹脂や(b)のシリコン系樹脂中で該重合性モノマーを公知の重合開始剤及び重合調節剤を用いてラジカル重合する方法もある。この場合、該モノマー、開始剤及び重合調節剤として上記分子内にポリアルコキシシリル基を有するモノマー、ポリアルコキシシリル基を有する重合開始剤、ポリアルコキシシリル基を有する連鎖移動剤等が使用されることは言うまでもない。また、この方法でも反応系内に(a)のシリコン系樹脂及び(b)のシリコン系樹脂を同時に存在させてもよいし、(b)のシリコン系樹脂のみを存在させてもよい。(a)のシリコン系樹脂のみを反応系内に存在させて重合を行う場合には、得られる樹脂混合物の貯蔵安定性が低下する場合があるので注意を要する。

【0047】本発明のシリコン系樹脂組成物には、湿気との硬化を促進させるために硬化触媒を配合することができる。硬化触媒としては、従来公知のシラノール縮合触媒を広く使用することができる。その具体例としては、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン系エステル類；ジブチルスズジラウリレート、ジブチルスズマレレート、ジブチルスズジアセテート、オクチル酸スズ、ナフテン酸スズ、ラウリン酸スズ、フェルザチック酸スズ等のスズカルボン酸塩類；ジブチルスズオキサイドとフタル酸エステルとの反応物；ジブチルスズジアセチルアセトナート；アルミニウムトリアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルア

セトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート等の有機アルミニウム化合物類；ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナート等のキレート化合物類；オクチル酸鉛；ナフテン酸鉄；ビスマスートリス（ネオデカノエート）、ビスマスートリス（2-エチルヘキソエート）等のビスマス化合物等の金属系触媒を例示できる。これらの金属系触媒は単独で使用してもよく、2種類以上併用してもよい。更にラウリルアミン等の公知のアミン系触媒を使用してもよい。

【0048】また、本発明のシリコン系樹脂組成物には、接着性、貯蔵安定性の改良のため、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤を配合することができる。

【0049】更に、本発明のシリコン系樹脂組成物には、必要に応じてエポキシ樹脂とその硬化剤、充填材、可塑剤、粘性改良剤、その他添加剤等を適宜配合し得る。

【0050】エポキシ樹脂としては、従来公知のものを広く使用でき、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、テトラプロモビスフェノールAのグリシジルエーテル等の難燃型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ジグリシジル-p-オキシ安息香酸、フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル等のフタル酸ジグリシジルエステル系エポキシ樹脂、m-アミノフェノール系エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン系エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、各種脂環式エポキシ樹脂、N,N-ジグリシジルアニリン、N,N-ジグリシジルーオ-トルイジン、トリグリシジルイソシアヌレート、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリン等の多価アルコールのグリシジルエーテル、ヒダントイン型エポキシ樹脂、石油樹脂等の不飽和重合体のエポキシ化物等を挙げることができる。これらのエポキシ樹脂の中でも、分子中にエポキシ基を少なくとも2個含有するものが、硬化に際し反応性が高く、また硬化物が3次元網目を作り易い等の点から好ましい。更に好ましいエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂及びフタル酸ジグリシジルエステル系エポキシ樹脂を例示できる。

【0051】エポキシ樹脂の硬化剤としては、従来公知

のエポキシ樹脂用硬化剤を広く使用でき、例えばトリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルピペラジン、m-キシリレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール等のアミン類、第3級アミン塩類、ポリアミド樹脂類、ケチミン類、アルジミン類、エナミン類等の潜伏性硬化剤、イミダゾール類、ジシアングジアミド類、三弗化硼素錯化合物類、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、ドデシル無水コハク酸、無水ピロメリット酸、無水クロレン酸等の無水カルボン酸類、アルコール類、フェノール類、カルボン酸類等を挙げることができる。

【0052】充填材としては従来公知の充填材を広く使用でき、具体的にはフュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸及びカーボンブラック等の充填材、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華、水添ヒマシ油及びガラスパール等の充填材、石綿、ガラス繊維及びフィラメント等の繊維状充填材等を例示できる。

【0053】可塑剤としては、従来公知の可塑剤を広く使用でき、具体的にはフタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ブチルベンジル等のフタル酸エステル類；アジピン酸ジオクチル、コハク酸イソデシル、セバシン酸ジブチル、オレイン酸ブチル等の脂肪酸カルボン酸エステル；ペンタエリスリトールエステル等のグリコールエステル類；リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジル等のリン酸エステル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤；塩素化パラフィン等を、1種単独で又は2種以上の混合物で使用できる。また、ポリオキシプロピレンモノオール、ポリオキシプロピレングリコール及びその末端変性物等も使用し得る。末端変性物には、例えば、末端水酸基をアルコキシ基、アルケニルオキシ基に変性した化合物やウレタン結合、エステル結合、尿素結合又はカーボネート結合を介して炭化水素基で封鎖された化合物等が挙げられる。

【0054】粘性改良剤としては、ジベンジリデンソルビトール、トリベンジリデンソルビトール等のゲル化剤、アマイドワックス等の脂肪酸アミド化物を例示できる。

【0055】その他の添加剤としては、例えば顔料、各種の老化防止剤、紫外線吸収剤等が挙げられる。

【0056】本発明のシリコン系樹脂組成物中に配合される上記各成分の配合割合は、特に制限されるものではないが、通常シリコン系樹脂100重量部当たり、

硬化触媒を0.1~10重量部（好ましくは0.5~5重量部、特に好ましくは1~3重量部）、シランカップリング剤を0.1~15重量部（好ましくは0.5~10重量部、特に好ましくは1~5重量部）、エポキシ樹脂を1~100重量部（好ましくは10~50重量部）、エポキシ樹脂の硬化剤をエポキシ樹脂100重量部当たり1~200重量部（好ましくは10~100重量部）、充填材を0.1~200重量部、可塑剤を1~50重量部、粘性改良剤を0.1~10重量部程度配合するのがよい。

【0057】

【実施例】以下、実施例を掲げて本発明をより一層明らかにする。尚、以下において「部」とあるのは「重量部」、「%」とあるのは「重量%」を意味する。

【0058】製造例1

特開昭63-112642号公報に記載の合成例4に従い、シリコン反応性基としてトリメトキシシリル基を有するアクリル系ポリマーを製造した。

【0059】即ち攪拌機、滴下ロート、還流管、温度計、窒素気流装置及び減圧装置を備えた2リットルの四ツ口セパラブルフラスコに、モルキュラーシーブにより脱水したキシレン257部を仕込み、110℃に昇温させ、モノマー混合液をγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン29.1部、アクリル酸ブチル7.4部、メタクリル酸メチル447部、メタクリル酸ステアрил（三菱レイヨン製）117部、重合調節剤としてγ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン12.0部、重合開始剤としてアゾビスブチロニトリル30.0部を溶解させた後滴下ロートに移し、窒素気流下で110~115℃にて6時間をかけて連続滴下させた後、同温にて2時間熟成反応を経て50℃に冷却後取り出し、シリコン反応性基を有するアクリル系ポリマー溶液を得た。この溶液の蒸発残分68.5%、GPCによる数平均分子量4300（ポリスチレン換算）であった。このポリマーを「トリメトキシシリル基含有アクリルコポリマー溶液A」と呼称する。

【0060】製造例2

攪拌機付耐圧反応容器（耐圧硝子K、K製）に、アリルエーテル基を全末端の97%に導入した数平均分子量8000のポリオキシプロピレン800部を仕込み、ヒドロキシメチルジメトキシシラン19部、塩化白金酸触媒溶液（ $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ ）9部をイソプロパノール20部、テトラヒドロフラン180部に溶解させた溶液）0.4部を加えた後80~85℃で6時間反応させた。反応後、これを50℃に冷却し取り出した後、NMRを用いて構造解析したところ、分子末端にメチルジメトキシシリル基を1分子当たり約1.7個有する変成シリコンが得られた。このポリマーをIRにて市販の変成シリコン（カネカMSポリマーS203、設計分子量8000、鐘淵化学工業製）と比較したところ、同じI

Rスペクトラムを示した。これを「メチルジメトキシ型変成シリコンB」と呼称する。このポリマー溶液を窒素バージ後密封したガラスびんで50℃×30日間保管して粘度測定したところ、初期粘度180Pa・s/23℃が190Pa・s/23℃となり、増粘率は6%程度で良好な貯蔵安定性を示した。

【0061】製造例3

製造例1で用いた実験装置を用いて、50℃において脱水したポリオキシプロピレントリオール（数平均分子量10000、水酸基価16.8、1分子当りの水酸基数3個、商品名プレミノール3010、旭硝子製）を1000部当り、NCO個数とOH個数が同一（NCO/OH=1.0）となるように、γ-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン71.9部を加えて加熱し、窒素気流下で80～90℃にて8時間反応後、NCO含有率は0.06%（理論値0%）となったので、50℃まで冷却して取り出した。これをNMRを用いて構造解析したところ、分子末端にトリメトキシシリル基を1分子当り約3.0個有する変成シリコンであることを確認した。これを「トリメトキシ型変成シリコンC」と呼称する。このポリマーを窒素バージ後密封したガラスびんで50℃×30日間保管して粘度測定したところ、初期粘度550Pa・s/23℃が1250Pa・s/23℃まで増粘し、その増粘率は127%で貯蔵安定性に欠けていた。

【0062】実施例1

製造例1で用いた実験装置を用いて、トリメトキシシリル基含有アクリルコポリマー溶液A300部（ポリマー分205.5部）、メチルジメトキシ型変成シリコンB200部及びトリメトキシ型変成シリコンC200部を50℃にて窒素気流下で混合し、これをロータリー式エバポレーターを用いて減圧蒸留によりキシレンを除き、粘稠な液状ポリマーを得た。尚、この液状ポリマーは、トリメトキシシリル基含有アクリルコポリマーA：メチルジメトキシシリル型変成シリコンB：トリメトキシシリル型変成シリコンC=103：100：100（重量比）である。この混合物を本発明のシリコン樹脂組成物Iとする。

【0063】実施例2

製造例1で用いた実験装置を用いて、トリメトキシシリル基含有アクリルコポリマー溶液A300部（ポリマー分205.5部）、メチルジメトキシシリル型変成シリコンB100部及びトリメトキシシリル型変成シリコンC100部を50℃にて窒素気流下で混合し、実施例1と同様の方法でキシレンを除き、粘稠な液状ポリマーを得た。尚、この液状ポリマーはトリメトキシシリル基含有アクリルコポリマーA：メチルジメトキシシリル型変成シリコンB：トリメトキシシリル型変成シリコンC=103：50：50（重量比）である。この混合物を本発明のシリコン樹脂組成物IIとする。

【0064】比較例1

製造例1で用いた実験装置を用いて、トリメトキシシリル基含有アクリルコポリマー溶液A300部（ポリマー分205.5部）及びメチルジメトキシ型変成シリコンB200部を50℃にて窒素気流下で混合し、実施例1と同様の方法でキシレンを除き、粘稠な液状ポリマーを得た。尚、この液状ポリマーはトリメトキシシリル基含有アクリルコポリマー：メチルジメトキシシリル型変成シリコンB=103：100（重量比）である。

【0065】比較例2

製造例1で用いた実験装置を用いて、トリメトキシシリル基含有アクリルコポリマー溶液A300部（ポリマー分205.5部）及びトリメトキシ型変成シリコンC200部を50℃にて窒素気流下で混合し、実施例1と同様の方法でキシレンを除き、粘稠な液状ポリマーを得た。尚、この液状ポリマーはトリメトキシシリル基含有アクリルコポリマー：トリメトキシシリル型変成シリコンC=103：100（重量比）である。

【0066】試験例1

上記で得られた各々の混合変成シリコンの貯蔵安定性をみるために、各々を100gのマヨネーズびんに移し、窒素バージ後完全に密封した後、インキュベーターを用いて50℃×30日間保管し、23℃に戻し、開封後直ちに粘度測定を行った。結果を表1に示す。

【0067】

【表1】

	実施例1 シリコン樹脂組成物I	実施例2 シリコン樹脂組成物II	比較例1	比較例2
トリメトキシシリル基含有 アクリル系リマーA	103	103	103	103
メチルトリメトキシシリル型 変成シリコンB	100	50	100	—
トリメトキシシリル型 変成シリコンC	100	50	—	100
初期粘度 (Pa·s/23℃)	520	870	930	760
50℃×30日後 (Pa·s/23℃)	610	930	960	1670
増粘率(%)	17	7	3	120

$$\text{増粘率(\%)} = \frac{50^\circ\text{C} \times 30 \text{ 日後の粘度値} - \text{初期の粘度値}}{\text{初期の粘度値}} \times 100$$

【0068】試験例2

表1から明らかなように、比較例2を除き、他は良好な貯蔵安定性を示した。良好な貯蔵安定性を示した配合変成シリコン各々100部当り、硬化触媒としてジブチルスズラウリレート（以下「DBTDL」と略記する）2部、接着付与剤としてアミノシラン（N-（β-アミノエチル）-γ-プロピルトリメトキシシラン）2部を配合して、各々の接着剤を作製し、以下の試験を行った。

【0069】(i) 固着時間の測定：23℃、相対湿度50%の雰囲気にて300mm角（厚み3mm）のアルミ板に、25mm角（厚み10mm）に切り出した木片（アサダ材）の平面にそれぞれの接着剤を、接着層の厚みが0.2mm程度になるように塗布し、その木片をアルミ板上に圧着させて、どの程度の時間で固着できるかを測定した。尚、測定は1分毎に行い、指で動かして容易に動かなくなった時間を固着時間とした。

【0070】(ii) 初期接着強さの立ち上り時間の測定：23℃、相対湿度50%の雰囲気にて300mm角の合板に、それぞれの接着剤をバーコーターにて厚みが0.1mm程度となるように塗布し、直ちにコロナ放電処理したポリエステル透明フィルム（厚さ50μ）をラミネートしてゴムロールで圧着し、そのフィルムに25mm巾の切り込みを入れて、ばね秤を用いて時間の経過と共に、その剥離強さを測定した。尚、測定は1分毎に行い、最大強さが2kg・fを超えた時を終点とし、その時間を記録した。

【0071】(iii) 30分後の引張り剪断接着強さの測定：23℃、相対湿度50%の雰囲気にて長さ100mm、巾25mm巾、厚み5mmのアサダ材（木材）同士を用い接着面積が25mm×25mmで、接着層が0.

2mm程度となるように各接着剤を片面塗布し、直ちに重ね合わせて密着させ、30分間放置し、その引張り剪断接着強さを測定した。測定時の引張り速度は5mm/分とし、試験片個数は5個で、それぞれの最大接着強さの平均値を接着強さとした。試験機器はオートグラフAG5000（島津製作所製）を用いた（単位N/cm²）。

【0072】(iv) 内部硬化性の測定：23℃、相対湿度50%の雰囲気にて50ccのPP製プリンカップに、それぞれの樹脂組成物を山盛りになるように配合した後、パテナイフで表面を均質になるように掻き取り、試験体とした。この試験体を24時間後に表層の硬化部を皮を剥ぐようにめくり取り未硬化の付着部分をよく拭き取ったものの厚みをノギスで5点測定し、その平均値を深部硬化度とした（単位mm）。

【0073】(v) 各種材料による引張り剪断接着強さの測定23℃、相対湿度50%の雰囲気にて巾25mm、長さ100mm、厚み3mmのアルミニウム板（アルミと表記）、硬質ポリ塩化ビニル板（PVCと表記）、ポリカーボネート板（ポリカと表記）同士の接着をおこなった。接着面積は25mm×25mmで、接着層が0.2mm程度となるように各接着剤を片面に塗布し、塗布後30秒ほどで片方の試験片を重ね合わせて密着させ、同条件で7日間放置後、引張り剪断接着強さを測定した。測定時の引張り速度は5mm/分とし、試験片個数は5個で、それぞれの最大接着強さの平均値を接着強さとした。試験機器はオートグラフAG5000（島津製作所製）を用いた（単位N/cm²）。

【0074】

【表2】

	実施例1の 接着剤	実施例2の 接着剤	比較例1の 接着剤
トリメトキシシリル系アクリル モノマーAのモノマー分	103	103	103
メチルジメトキシシリル型 変成シリコンB	100	50	100
トリメトキシシリル型 変成シリコンC	100	50	-
硬化触媒 (DBTDL)	2	2	2
接着付与剤 (アミノシラン)	2	2	2
固着時間 (分)	2	3	>30
初期接着強さの 立ち上がり時間 (分)	1	2	>30
30分後の引張り剪断 接着強さ (N/cm ²)	83	57	0
内部硬化性 (mm)	3.6	3.2	2.5
接 着 強 さ 7日後 (N/cm ²)	アルミ/アルミ	204	236
	PVC/PVC	157	185
	ポリカ/ポリカ	223	284

【0075】実施例3

製造例1と同じ実験装置を用いて、メチルジメトキシシリル型変成シリコンB300部及びトリメトキシシリル型変成シリコンC700部を仕込み、90℃に昇温してモノマー混合液としてメタクリル酸メチル150部、アクリル酸2エチルヘキシル150部、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン30部、重合調節剤としてγ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン3部、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル3部のモノマー混合液を90～100℃にて3時間かけて滴下し、その後95℃で3時間熟成反応を行った。その後残存モノマーと混入水分の除去のため100℃にて10mmHgの減圧条件で減圧蒸留を行って、減圧のまま50℃まで冷却してこれを取り出し、粘稠な液状ポリマーを得た。このポリマーはトリメトキシシリル基含有アクリルコポリマー：メチルジメトキシシリル型変成シリコンB：トリメトキシシリル型変成シリコンC=33：30：70である。この混合物を本発明のシリコン樹脂組成物IIIとする。

【0076】実施例4

γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランの代りにγ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシランを用い、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシランの代りにγ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシランを用いる以外は実施例3と同様の方法で粘稠な液状ポリマーを得た。このポリマーはメチルジメトキシシリル基含有アクリルコポリマー：メチルジメトキシシリル型変成シリコンB：トリメトキシシリル型変成シリコンC=33：30：70である。

【0077】この混合物を本発明のシリコン樹脂組成物IVとする。

【0078】実施例5

メチルジメトキシシリル型変成シリコンB700部及びトリメトキシシリル型変成シリコンC300部を用いる以外は実施例3と同様にして、粘稠な液状ポリマーを得た。このポリマーはトリメトキシシリル基含有アクリルコポリマー：メチルジメトキシシリル型変成シリコンB：トリメトキシシリル型変成シリコンC=33：70：30である。この混合物を本発明のシリコン樹脂組成物Vとする。

【0079】比較例4

トリメトキシシリル型変成シリコンCを用いず、全量をメチルジメトキシシリル型変成シリコンBを用いる以外は実施例3と同様の方法で粘稠な液状ポリマーを得た。このポリマーはトリメトキシシリル基含有アクリルコポリマー：メチルジメトキシシリル型変成シリコンB=33：100（重量比）である。

【0080】比較例5

メチルジメトキシシリル型変成シリコンBを用いず、全量をトリメトキシシリル型変成シリコンCを用いる以外は実施例3と同様の方法で粘稠な液状ポリマーを得た。このポリマーはトリメトキシシリル基含有アクリルコポリマー：トリメトキシシリル型変成シリコンC=33：100（重量比）である。

【0081】試験例3

上記で得られた各々の混合変成シリコンの貯蔵安定性をみるために、各々を100gのマヨネーズびんに移し、窒素バージ後完全に密封した後、インキュベーター

を用いて50℃×30日間保管し、23℃に戻し、開封 *【0082】
後直ちに粘度測定を行った。結果を表3に示す。 * 【表3】

	実施例3	実施例4	実施例5	比較例4	比較例5
トリメチシラクリルコホリマー	33	—	33	33	33
メチルメチシラクリルコホリマー	—	33	—	—	—
メチルメチシラ型変成シリコンB	30	30	70	100	—
トリメチシラ型変成シリコンC	70	70	30	—	100
初期粘度 (Pa・s/23℃)	580	550	360	430	840
50℃×30日後 (Pa・s/23℃)	670	620	360	450	2350
増粘率(%)	16	12	0	5	180

【0083】表3から明らかなように、比較例5を除
き、他は良好な貯蔵安定性を示した。良好な貯蔵安定性
を示した配合変成シリコン各々100部当たり、硬化触
媒としてDBTDL2部、接着付与剤としてアミノシラ
ン(N-(β-アミノエチル)-γ-プロピルトリメト※

※キシシラン)2部を配合して各々の接着剤を作製し、試
験例2と同様に各種試験を行った。結果を表4に示す。

【0084】

【表4】

	実施例3	実施例4	実施例5	比較例4
本発明のシリコン樹脂組成物名	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	—
トリメチシラクリルコホリマー	33	—	33	33
メチルメチシラクリルコホリマー	—	33	—	—
メチルメチシラ型変成シリコンB	30	30	70	100
トリメチシラ型変成シリコンC	70	70	30	—
硬化触媒(DBTDL)	2	2	2	2
接着付与剤(アミノシラン)	2	2	2	2
固着時間(分)	1	1	3	>30
初期接着強さの 立ち上り時間(分)	2	2	4	>30
30分後の引張り剪断 接着強さ(N/cm)	69	73	26	0
内部硬化性(mm)	3.8	3.9	3.7	3.4
接 着 強 さ 7日後 (N/cm)	アルミ/アルミ	184	152	233
	PVC/PVC	148	134	165
	ポリカ/ポリカ	211	186	173